

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 45 088 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 45 088.5  
㉑ Anmeldetag: 16. 12. 94  
㉒ Offenlegungstag: 20. 6. 96

㉓ Int. Cl. 6:  
**D 06 L 3/02**  
C 11 D 3/395  
C 07 B 33/00  
C 07 D 521/00  
// C07C 291/04,  
239/08,11/02,43/03,  
43/205,33/18,33/28,  
15/40,49/00,65/00,  
13/00,47/00,233/00,  
251/00,217/00,  
221/00,243/00, 69/83,  
C07D 249/18,247/00

DE 44 45 088 A 1

㉔ Anmelder:  
IBV Industrielle Bioverfahren, 52531  
Übach-Palenberg, DE  
  
㉕ Vertreter:  
U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

㉖ Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Mehrkomponentenbleichsystem aus Oxidoreduktasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recyclierenden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen

㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentenbleichsystem aus Oxidoreduktasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recyclierenden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen mit

- a. ggf. mindestens einem Oxidationskatalysator und
- b. mindestens einem geeigneten Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und
- d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und Olefine (Alkene) und
- e. eine geringe Menge mindestens eines freienamins eines jeweils eingesetzten Mediators.

DE 44 45 088 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung von waschaktiven Substanzen. Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haus-

5 haltswaschmitteln unbefriedigend.  
Unterhalb von 60°C Waschtemperatur muß das Standardbleichmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Natriumperborat/Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweißstärke und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvor-

10 gang bereits Enzyme im technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.  
In der WO 1/05239 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betalain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu "entfär-

15 ben".  
Das Patent selbst beschreibt die Entfärbung (auch "bleaching" genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z. B. Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelöst vorliegenden Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder in situ generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbarem Enzymsubstrat, z. B. Metallionen wie MN<sup>++</sup>, Halogenidionen wie Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup> oder organische Phenole wie p-Hydroxyzytronsäure 2,4 Dichlorphenol, gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zugesetzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine andere Modifikation der gefärbten Substanz verantwortlich sind.

25 In der US 4 077 6768 wird die Verwendung von "iron porphyrin", "haemin chlorid" oder "iron phthalocyanine" oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Diese Stoffe werden aber bei einem Überschuß an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muß.

30 Aus WO/126119, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefordert werden.

Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halblebensdauer charakterisiert.

Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel A = N - N = B charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

35 Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergen-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich.

40 Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen sind auf Peroxidasen beschränkt, während die eigene Anmeldung PCT/EP94/01967 (DE P43 19 696.9) sich hauptsächlich auf Laccasen als Enzyme beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen zur Verfügung zu stellen, daß v. a. die eigentlichen Mediensubstanzen in ihrer Wirkung verstärkt oder in situ, d. h. während des Waschprozesses regeneriert.

45 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das verbesserte Mehrkomponentenbleichsystem

a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

50 c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und

d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether und/oder Olefine (Alkene) und

55 e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators

umfaßt.

Es konnte überraschenderweise gefunden werden, daß bei Zusatz von Substanzen (Comediatores) aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether und/oder Olefine (Alkene) zu den Mediatoren aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten zusammen mit den freien Aminen der jeweiligen Mediatoren und Oxidationskatalysatoren zum einen der Bleichvorgang erheblich verbessert, zum anderen der Mediatorverbrauch verringert werden kann.

65 Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Oxidationskatalysator.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Comediator.

Als Oxidationskatalysatoren werden im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem bevorzugt Enzyme

eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24—154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quione-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3.

In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf  $\text{CH}-\text{CH}$ -Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.3.1) Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf  $\text{CH}-\text{NH}_2$ -Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf  $\text{CH}-\text{NH}$ -Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf  $\text{NADH}$  oder  $\text{NADPH}$  wirken.

Die Akzeptoren sind hier  $\text{NADP}^+$  (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5),  $\text{NO}_2$ -Gruppen (1.6.6) und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere  $\text{NO}_2$ -Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.9.3),  $\text{NO}_2$ -Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donator wirken. Die Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Des weiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

Als Akzeptoren wirken  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (1.16.1) oder Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.16.3).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z. B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die zu  $-\text{CHOH}-$  oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxiase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase), (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

Diese Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymprodukte denkbar, vor allem Zellkulturen.

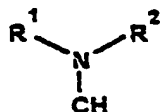
Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon,  $H_2O_2$  organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetat, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH, OOH, Singulett-Sauerstoff, Superoxid ( $O_2^-$ ), Ozonid, Dioxygenyl-Kation ( $O_2^+$ ), Dioxrane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können, z. B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z. B. Caro'sche Säure + Benzotriazol ergibt Hydroxybenzotriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente C) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N-Dioxi-Funktion enthält und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV oder V, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formel III und IV und V besonders bevorzugt und Verbindungen der Formel IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Hydroxylamine: (offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel I



I

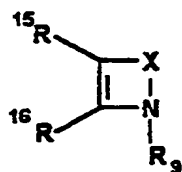
wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1-C_5$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren  $C_1-C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^3$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^3$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-,  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkoxy-, carbonyl- $C_1-C_4$ -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonoxy- und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes  $R^3$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-,  $C_1-C_3$ -alkyl-,  $C_1-C_3$ -alkoxy- substituiert sein können und wobei die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam eine Gruppe  $-B-$  bilden können und  $-B-$  dabei eine der folgenden Gruppen darstellt:  $(-CHR^4-)_n$ ,  $(-CR^4=CH-)_m$  und wobei  $R^4$  ein Substituent ist, der wie  $R^3$  definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

#### Beispiele

#### Hydroxylamine

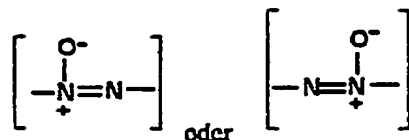
N,N-Dipropylhydroxylamin  
N,N-Diisopropylhydroxylamin  
N-Hydroxyipyrrolidin  
N-Hydroxypiperidin  
N-Hydroxyhexahydroazepin  
N,N-Dibenzylhydroxylamin  
Phenylhydroxylamin  
3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure  
2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure  
N-Sulfomethylhydroxylamin

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



II

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR_{10}-)_p$ ,  $(-CR_{10}=N-)_p$ ,  $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können,

und wobei die Reste  $R^{15}$  und  $R^{16}$  eine gemeinsame Gruppe  $-G-$  bilden können und  $-G-$  dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert:  $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$  oder  $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$ .

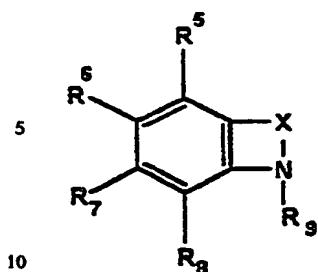
Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können

und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkoxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze

und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{19}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

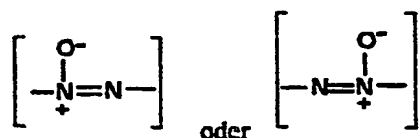
### Beispiele

- 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
  - 1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol
  - 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
  - 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
  - 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
  - 1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:



III

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR_{10}-)_p$ ,  $(-CR_{10}=N-)_p$ ,  $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$



und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können

und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- $C_1-C_6$ -alkyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{13}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{13}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und deren Ester und Salze

und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes  $R^{13}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{14}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{14}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

### Beispiele

#### 1-Hydroxy-benzimidazole

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

1-Hydroxybenzimidazol

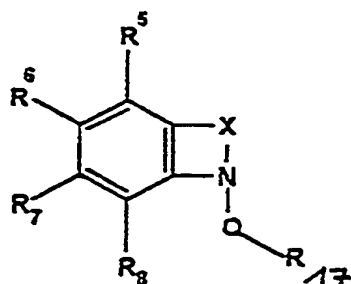
2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

#### 1-Hydroxyindole

2-Phenyl-1-hydroxyindol

Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:



IV

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^{10}-)_m$ ,  $(-CR^{10}=N-)_m$ ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_m$



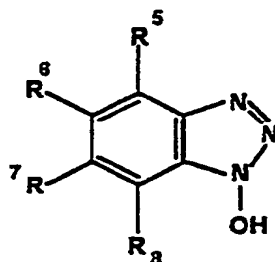
oder

und m gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  und  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  gilt das oben Gesagte.

$R^{17}$  kann sein: Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl, deren  $C_1-C_{10}$ -alkyl und  $C_1-C_{10}$ -carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest  $R^{18}$ , der wie  $R^3$  definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)



V

Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können

und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze

und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{19}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele

1H-Hydroxybenzotriazole

- 1-Hydroxybenzotriazol
- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 5 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 10 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
- 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 15 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 20 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 25 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 30 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 35 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
- 40 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 45 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Dinitro-2,3-di-p-totolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 50 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 55 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
- 60 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 65 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
- 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol



4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol	
6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol	
4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol	
4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol	
6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol	5
6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol	
6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol	
6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol	
6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol	
6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol	10
6-[(5-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol	
6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol	
6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol	
6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol	
5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol	15
6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-monohydrochlorid	

## 3H-Benzotriazol-1-Oxide

3H-Benzotriazol-1-oxid	20
------------------------	----

6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid	25
6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid	
4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
5-Brom-4-chlor-6-nitro-4H-benzotriazol-1-oxid	30
4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid	
4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	35
4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid	
4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid	
4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid	
5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid	40
4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	45
5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid	
6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	
5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid	50

## 2H-Benzotriazol-1-oxide

2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid	55
2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid	
2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid	
5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid	60
2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid	
6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid	
2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid	
2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid	65
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid	

- 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 10 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 15 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 20 2-[4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 25 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 30 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
- 35 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
- 40 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 45 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 50 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 55 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[1]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 60 2-[2]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 65 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid

2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxy-, N,N-Dioxy-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:

Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren Benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benztriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.

Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline	20
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine	25
[1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline	
[1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine	30
[1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline	
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine	35
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin	40
[1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline	45
[1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin	50
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin	55
[1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin	60
[1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin	
Tetrazolo[1,5-a]pyridine	
Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline	
Tetrazolo[1,5-a]quinoline	
Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline	65
Tetrazolo[1,5-b]pyridazine	
Tetrazolo[1,5-b]cinnoline	
Tetrazolo[5,1-a]phthalazine	

- Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
- Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
- Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
- Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
- 5 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
- Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
- Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
- Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
- Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
- 10 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

## Sonstige

- Chinolin-N-oxid
- 15 Isochinolin-N-oxid
- N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin
- $\beta$ -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolino)-propionsäure
- 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin
- 20 Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem (d) umfaßt beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole wie z. B.
- 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
- 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 25 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
- Homovanillylalkohol
- Ethylenglykolmonophenylether
- 2-Hydroxybenzylalkohol
- 30 4-Hydroxybenzylalkohol
- 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
- 2-Methoxybenzylalkohol
- 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
- 3,4-Dimethoxybenzylamin
- 35 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
- Veratrylalkohol
- Coniferylalkohol
- Olefine (Alkene) z. B.
- 40 2-Allylphenol
- 2-Allyl-6-methylphenol
- Allylbenzol
- 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
- 45 p-Methoxystyrol
- 1-Allylimidazol
- 1-Vinylimidazol
- Styrol
- Stilben
- 50 Allylphenylether
- Zimtsäurebenzylester
- Zimtsäuremethylester
- 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
- 1,2,4-Trivinylcyclohexan
- 55 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
- 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester
- Squalen
- Benzoinallylether
- Cyclohexen
- 60 Dihdropyran
- N-Benzylzimtsäureanilid

Mit Vorzug Phenoether wie z. B.

- 65 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
- 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
- 2,6-Dimethoxybenzylalkohol

Homovanillylalkohol	
4-Hydroxybenzylalkohol	
4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol	
2-Methoxybenzylalkohol	
2,5-Dimethoxybenzylalkohol	5
3,4-Dimethoxybenzylamin	
2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid	
Veratrylalkohol	
Coniferylalkohol	
Veratrol	10
Anisol	

Mit Vorzug Carbonylverbindungen wie z. B.

4-Aminobenzophenon	15
4-Acetylbiphenyl	
Benzophenon	
Benzil	
Benzophenonhydrazon	
3,4-Dimethoxybenzaldehyd	20
3,4-Dimethoxybenzoesäure	
3,4-Dimethoxybenzophenon	
4-Dimethylaminobenzaldehyd	
4-Acetylbiphenylhydrazon	
Benzophenon-4-carbonsäure	25
Benzoylacetone	
Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon	
Benzoin	
Benzoinoxim	
N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin	30
2-Amino-5-chlor-benzophenon	
3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd	
4-Methoxybenzaldehyd	
Anthrachinon-2-sulfonsäure	
4-Methylaminobenzaldehyd	35
Benzaldehyd	
Benzophenon-2-carbonsäure	
3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid	
(S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon	
Benzylphenylessigsäureanilid	40
N-Benzylbenzanilid	
4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon	
4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon	
2-Chlorbenzophenon	
4,4'-Dihydroxybenzophenon	45
2,4-Dihydroxybenzophenon	
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin	
4-Hydroxybenzophenon	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	
4-Methoxybenzophenon	50
3,4-Dihydroxybenzophenon	
p-Anissäure	
p-Anisaldehyd	
3,4-Dihydroxybenzaldehyd	
3,4-Dihydroxybenzoesäure	55
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure	
4-Hydroxybenzaldehyd	
Salicylaldehyd	
Vanillin	60
Vanillinsäure	

Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d. h. während der Reaktion und führt überraschenderweise zu einer wesentlichen Verbesserung der Bleichreaktion. 65

Die unter a), b), c), d), e) aufgeführten Substanzen des Mehrkomponentenbleichsystems werden vorzugsweise im Verhältnis 2 : 0,2 : 10 : 0,2 : 0,2 : 0,2 eingesetzt, wobei jede Komponente des Systems mit 2 bis 10 multipliziert werden kann.

Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten.

Neben den oben erfindungsmäßig genannten Oxidationsmitteln sind besonders bevorzugt Luft, Sauerstoff,  $H_2O_2$ , organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat.

Sauerstoff kann auch durch  $H_2O_2$  + KATALASE o. ä. Systeme oder  $H_2O_2$  aus GOD + Glucose o. ä. Systeme "in situ" generiert werden.

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes, Metallsalze enthaltendes Mehrkomponentenbleichsystem. Als Kationen sollen  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$  verwendet werden.

Ferner kann das Bleichsystem zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelantine, Albumin u. a. einsetzbar.

Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomierzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane.

Verwendung finden kann das erfindungsgemäße Mehrkomponentenbleichsystem in Kombination mit an sich bekannten waschaktiven Waschmitteladditiven.

Das Bleichsystem entfaltet seine Wirkung in einem pH-Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 und bei Temperaturen zwischen  $10^\circ C$  und  $60^\circ C$ , vorzugsweise  $20^\circ$  bis  $40^\circ C$ .

#### Beispiel 1

Einfluß des Laccase/Mediatorsystems auf (BC2) kaffeebeschmutzten Standardbaumwollappen.

Beispiel: In 100 ml Waschlösung (in 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen ( $5 \times 5$  cm) bei  $40^\circ C$  für 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 cpm) inkubiert.

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei  $14^\circ dH$ . angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor*/100 ml, als Mediator dosiert wird 200 mg Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl  $3 \times$  aufgefüllt und abgegossen.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen Flüssigwaschmittel (ohne Bleichsystem) und einem Vollwaschmittel (mit Bleichmittel).

#### Beispiel 2

Einfluß des Laccase Mediator Systems auf (BC3) teebeschmutztem Standardwollappen.

In 100 ml Waschlösung (im 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen ( $5 \times 5$  cm) bei  $40^\circ C$  für 40 min unter Reziprokschütteln 120 rpm inkubiert.

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei  $14^\circ dH$ . angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor*/100 ml und als Mediator dosiert 200 mg Hydrobenzotriazol/100 ml zugesetzt.

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl  $3 \times$  aufgefüllt und abgegossen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

#### Beispiel 3

Es wurde ein Versuch entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Mediator diente Acetoxymethylbenzotriazol. Das Ergebnis ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	PH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
STW + Enzym + Mediator	4,5	5	6,1
Flüssigwasch- mittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmit- tel + Enzym + Mediator	4,5	6,2	6,7

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

5		pH	BC2 Weiße % △	BC2 Helligkeit%
10	STW (0 Wert)	4,5	2,55	2,3
15	Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
20	STW + Enzym + Mediator	4,5	4,9	5,8
25	Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
30	Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	6,15	6,6
35				

40

45

50

55

60

65



Tabelle 2

	pH	BC3 Weiße%	BC3 Helligkeit%	5
STW (0 Wert)	4,5	2,7	2,5	10
Vollwaschmittel	10,1	8,95	8,6	15
STW + Enzym + Mediator	4,5	4,2	4,7	20
Flüssigwaschmittel	4,5	4,7	4,7	25
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	5,5	5,95	30
				35

## Patentansprüche

1. Mehrkomponentenbleichsystem aus Oxidoreduktasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recycelnden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß

- a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und
- b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und
- d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) und
- e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators umfaßt.

2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolischen Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthält.

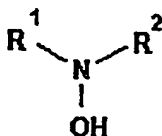
3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationskatalysator eingesetzt wird. Vorzugsweise Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 — 1.97.

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als Elektronenakzeptor verwenden, eingesetzt werden.

5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.) eingesetzt wird.

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als NO- NOH- oder H—NR—OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen eingesetzt werden.

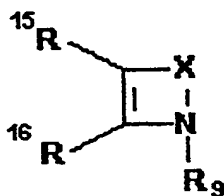
7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H—NR—OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel I eingesetzt werden;



I

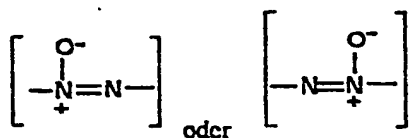
wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren  $C_1-C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^3$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^3$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-,  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes  $R^3$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-,  $C_1-C_3$ -alkyl-,  $C_1-C_3$ -alkoxy-substituiert sein können und wobei die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam eine Gruppe  $-B-$  bilden können und  $-B-$  dabei eine der folgenden Gruppen darstellt:  $(-CHR^4-)_n$ ,  $(-CR^4=CH-)_m$  und wobei  $R^4$  ein Substituent ist der wie  $R^3$  definiert ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

8. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO- NOH- oder  $H-NR-OH$ -haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden



Formel II

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)_p$ ,  $(-N=CR^{10}-)_p$ ,  $(-CR^{10}=N-)_p$ ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$



und  $p$  gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste  $R^{15}$  und  $R^{16}$  eine gemeinsame Gruppe  $-G-$  bilden können und  $-G-$  dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert:  $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$  oder  $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$ .

Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können

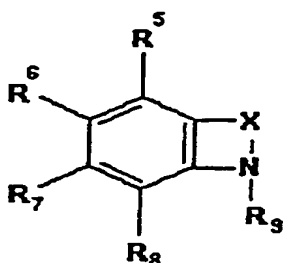
und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl,

phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze

und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein können

und wobei der Rest  $R^{19}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl. 5

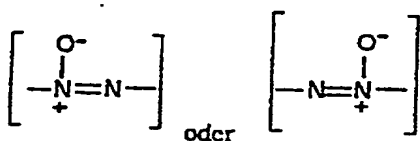
9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden;



Formel III

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:

$(-N=N-)$ ,  $(-N=CR_{10}-)$ ,  $(-CR_{10}=N-)_p$ ,  $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$



und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und deren amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können

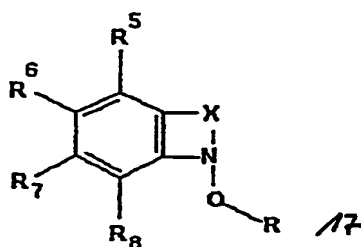
und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkoxy-, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- $C_1-C_6$ -alkyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^{13}$  substituiert sein können

und wobei der Rest  $R^{13}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester

und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen der Restes  $R^{13}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{14}$  substituiert sein können

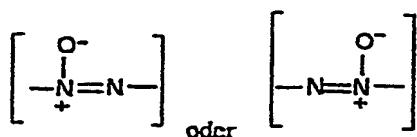
und wobei der Rest  $R^{14}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden,



Formel IV

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^{10}-)_p$ ,  $(-CR^{10}=N-)_p$ ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$

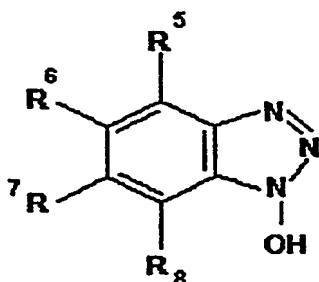


und p gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  und  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  gilt das oben gesagte.

$R^{17}$  kann sein: Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl, deren  $C_1-C_{10}$ -alkyl und  $C_1-C_{10}$ -carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest  $R^{18}$ , der wie  $R^3$  definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach folgender Formel V eingesetzt werden.



(Formel V):

Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1-C_3$ -alkyl,  $C_1-C_3$ -alkoxy substituiert sein können und wobei die  $C_1-C_{12}$ -alkyl-,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{19}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro,  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1-C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen eingesetzt werden.

13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo- oder Tetrazoloeinheit enthalten, wie z. B.

[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline	5
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine	10
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline	
[1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine	
[1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine	15
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline	
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine	20
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine	
[1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin	25
[1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine	
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline	
[1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline	30
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine	
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline	35
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline	
[1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin	40
[1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin	
[1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin	
[1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin	45
Tetrazolo[1,5-a]pyridine	
Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline	
Tetrazolo[1,5-a]quinoline	
Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline	
Tetrazolo[1,5-b]pyridazine	50
Tetrazolo[1,5-b]cinnoline	
Tetrazolo[5,1-a]phthalazine	
Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine	
Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine	
Tetrazolo[1,5-a]quinazoline	55
Tetrazolo[1,5-c]quinazoline	
Tetrazolo[1,5-a]pyrazine	
Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline	
Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine	
Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine	60
Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine	
Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine	

14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel z. B. Luft, Sauerstoff, Ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perchlorate, Peracetate, Persulfate, Peroxide, Sauerstoffspezies und Radikale wie OH, OOH Singulett-sauerstoff, Ozon, Superoxid (O<sub>2</sub>), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O<sub>2</sub><sup>+</sup>), Dioxirane, Dioxitane, Fremy Radikal eingesetzt werden. 65

15. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole sind z. B.

2,3-Dimethoxybenzylalkohol  
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol  
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol  
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol  
 Homovanillylalkohol  
 Ethylenglykolmonophenylether  
 2-Hydroxybenzylalkohol  
 4-Hydroxybenzylalkohol  
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol  
 2-Methoxybenzylalkohol  
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol  
 3,4-Dimethoxybenzylamin  
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid  
 Veratrylalkohol  
 Coniferylalkohol  
 sind.

16. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Olifine (Alkene) z. B.

2-Allylphenol  
 2-Allyl-6-methylphenol  
 Allylbenzol  
 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol  
 p-Methoxystyrol  
 1-Allylimidazol  
 1-Vinylimidazol  
 Styrol  
 Stilben  
 Allylphenylether  
 Zimtsäurebenzylester  
 Zimtsäuremethylester  
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin  
 1,2,4-Trivinylcyclohexan  
 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol  
 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester  
 Squalen  
 Benzoinallylether  
 Cyclohexen  
 Dihydropyran  
 N-Benzylzimtsäureanilid

sind.

17. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Phenoether z. B.

2,3-Dimethoxybenzylalkohol  
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol  
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol  
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol  
 Homovanillylalkohol  
 4-Hydroxybenzylalkohol  
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol  
 2-Methoxybenzylalkohol  
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol  
 3,4-Dimethoxybenzylamin  
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid  
 Veratrylalkohol  
 Coniferylalkohol  
 Veratrol  
 Anisol

sind.

18. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Carbonylverbindungen z. B.

4-Aminobenzophenon	
4-Acetylbiphenyl	
Benzophenon	
Benzil	
Benzophenonhydrazon	5
3,4-Dimethoxybenzaldehyd	
3,4-Dimethoxybenzoesäure	
3,4-Dimethoxybenzophenon	
4-Dimethylaminobenzaldehyd	
4-Acetylbiphenylhydrazon	10
Benzophenon-4-carbonsäure	
Benzoylacetone	
Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon	
Benzoin	
Benzoinoxim	15
N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin	
2-Amino-5-chlor-benzophenon	
3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd	
4-Methoxybenzaldehyd	
Anthrachinon-2-sulfonsäure	20
4-Methylaminobenzaldehyd	
Benzaldehyd	
Benzophenon-2-carbonsäure	
3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid	
(S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon	25
Benzylphenylessigsäureanilid	
N-Benzylbenzanilid	
4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon	
4,4'-Bis-(diacetyl-amino)-benzophenon	
2-Chlorbenzophenon	30
4,4'-Dihydroxybenzophenon	
2,4-Dihydroxybenzophenon	
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin	
4-Hydroxybenzophenon	
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	35
4-Methoxybenzophenon	
3,4-Dihydroxybenzophenon	
p-Anissäure	
p-Anisaldehyd	
3,4-Dihydroxybenzaldehyd	40
3,4-Dihydroxybenzoesäure	
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	
3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure	
4-Hydroxybenzaldehyd	
Salicylaldehyd	45
Vanillin	
Vanillinsäure	

sind.

19. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol eingesetzt wird. 50
20. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidoreduktasen von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammende Enzyme sind, die aus den natürlichen oder gentechnisch veränderten Organismen gewonnen werden. 55
21. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prothetischen Gruppen oder Mimicsubstanzen wie Hämgruppen oder Hämgruppen enthaltende Verbindungen sind.
22. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß O<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Katalase oder andere Systeme oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus GOD + Glucose oder andere Systeme in situ generiert wird. 60
23. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es kationbildende Metallsalze enthält.
24. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Cer<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Al<sup>3+</sup> sind.
25. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthält. 65
26. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysaccharide Glucose, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummi und/oder eigene von den

Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide oder die Proteine Gelantine, Albumin u. a. sind.

27. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1—26, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, Polyethylenglycole, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.

28. Verwendung des Mehrkomponentenbleichsystems nach einem der Ansprüche 1—27, dadurch gekennzeichnet, als Zusatz zu Waschformulierungen mit an sich bekannten waschaktiven Substanzen oder Waschmitteladditiven.

29. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Bereich zwischen 2 und 12, vorzugsweise zwischen 4 und 10 liegt.

30. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 10°C und 60°C vorzugsweise zwischen 20°C—40°C liegt.